This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

(11)Publication number:

2002-080503

(43)Date of publication of application: 19.03.2002

(51)Int.Cl.

(21)Application number: 2000-267708

(71)Applicant: NEW INDUSTRY RESEARCH

ORGANIZATION

(22)Date of filing:

04.09.2000

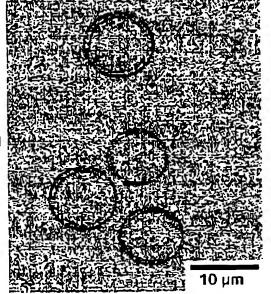
(72)Inventor: OKUBO MASAYOSHI

MINAMI HIDETO

(54) HOLLOW POLYMER FINE PARTICLE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a hollow polymer fine particle comprising a shell of single layer structure, having a high porosity by a short process and by a simple method. SOLUTION: A mixture of (i) a crosslinkable monomer (B) (or a mixture of the crosslinkable monomer (B) and a monofunctional monomer (B')), (ii) an initiator (C) and (iii) a slightly water-soluble solvent (D) having low solubility of a polymer obtained from the crosslinkable monomer (B) is dispersed in an aqueous solution of a dispersion stabilizer (A), and a suspension polymerization is carried out to give the hollow polymer fine particle comprising the shell of the single layer structure composed of the polymer of the crosslinkable monomer or a copolymer of the crosslinkable monomer and the monofunctional monomer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出顧公別番号 特開2002-80503 (P2002-80503A)

(43)公開日 平成14年3月19日(2002.3.19)

(51) Int.Cl.7

機別配号

FI C08F 2/18 テーマコード(**多考**) 4J011

COSF 2/18

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 9 頁)

(21)出願書号

特置2000-267708(P2000-287708)

(22)出展日

平成12年9月4日(2000.9.4)

(71)出票人 800000057

財団法人新童業創造研究機構

兵庫原神戸市中央区港島南町1丁目5-2

(72) 発明者 大久保 政芳

兵庫原神戸市東麓区向洋町中2-1-214

-122

(72)発明者 南 秀人

兵庫県神戸市北区鈴蘭台西町8-12-57-

148

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

アターム(参考) 4J011 AA05 AA08 JA08 JA07 JA08

1802 JB06 JB22 JB25 JB28

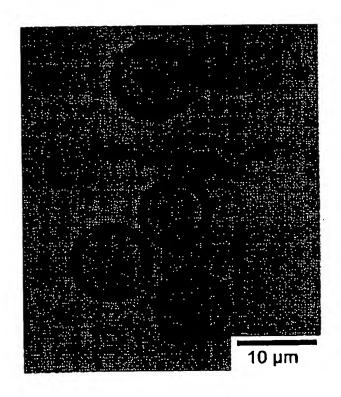
JB27

(54) 【発明の名称】 中空高分子微粒子及びその製造法

(57)【要約】

【課題】シェルが単層構造であって、空隙率の大きい中空高分子微粒子を、短い工程で且つ簡便な方法により製造する。

【解決手段】分散安定剤(A)の水溶液中で、(i)架橋性モノマー(B) (又は架橋性モノマー(B) と前記単官能性モノマー(B')との混合物)、(ii)開始剤(C)及び(iii)架橋性モノマー(B) から得られるポリマーに対して相溶性の低い水難溶性の溶媒(D)の混合物を分散させ、懸濁重合を行うことにより、シェルが架橋性モノマーの重合体若しくは共重合体又は架橋性モノマーと単官能性モノマーとの共重合体からなる単層構造を有する中空高分子微粒子を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シェル及び中空部からなる中空高分子微 粒子であって、シェルが少なくとも1種の架橋性モノマ 一の重合体もしくは共重合体、又は、少なくとも1種の 架橋性モノマーと少なくとも1種の単官能性モノマーと の共重合体からなる単層構造を有することを特徴とする 中空高分子微粒子。

【請求項2】 分散安定剤(A)の水溶液中で、(i)少な くとも1種の架橋性モノマー(B)、 又は、少なくとも 1種の架橋性モノマー (B) と少なくとも1種の単官能 性モノマー (B') との混合物、(ii)開始剤(C)及び(i ii) 少なくとも1種の架橋性モノマー (B) から得られ る重合体もしくは共重合体又は少なくとも1種の架橋性 モノマー (B) と少なくとも1種の単官能性モノマー (B') との共重合体に対して相溶性の低い水難溶性の 溶媒(D)からなる混合物を分散させ、懸濁萬合を行うこ とを特徴とする請求項1に記載の中空高分子微粒子の製

【発明の詳細な説明】

[0001]

迫方法。

【発明の属する技術分野】本発明は、中空高分子微粒 子、より詳しくは、シェルが架橋され、空隙率が大きい 中空高分子微粒子、及びその製法に関するものである。 [0002]

【従来の技術】従来から、強料、紙強工用組成物等のコ ーティング剤には、隠蔽性を付与する目的で、炭酸カル シウムやクレー等の無機質粒子が添加されている。

【0003】しかし、これら無機質粒子はその重量が重 いため、最近では、この無機質粒子に代えて、中空重合 体粒子が使用されるようになってきた。この中空重合体 粒子は、中空であるため軽量であり、またこの中空内で 光が乱反射するため隠蔽性、白色度、光沢などの光学的 性質に優れ、更に、中空部が存在するために断熱効果を も有している。

【0004】従来、中空高分子微粒子の製造法として、 以下に示す2種類の製法が知られている。一つの方法 は、特開平6-248012号に記載の方法である。こ の方法は、a)カルポキシル基含有単量体20~60重量 %及びこれと共重合可能なコモノマー80~40重量% との共重合体からなる中心層重合体、b)カルポキシル基 含有単量体1~12重量%及びこれと共重合可能なコモ ノマー99~88重量%との共面合体からなる中間層重 合体、及びカルポキシル基を含まない単量体の重合体か らなる表面層重合体からなる少なくとも3層構造を有す る重合体粒子を含有するラテックスに、塩基を添加して 該ラテックスの♂を8以上とし、次いで、酸を添加して 該ラテックスのpllを7以下とする方法である。

[0005] また、他の方法は、特関平8-20604 号に記載の方法である。この方法は、下記の親水性有機 溶媒(f)に下配の(a)~(e)を分散させて分散系

(e) のうち上記の水不溶性単量体 (a)、水不溶性有 機熔媒(c)、油溶性重合開始剤(c)の溶解度を低下 させることにより上記の種重合体粒子(b)に上記の水 不溶性単量体(a)、水不溶性有機溶媒(c)、油溶性

を調製する工程と、上記分散系を構成する(a)~

重合開始剤(c) を吸収させる工程と、上記の種重合体 粒子(b)中で上記の水不溶性単量体(a)を選択的に 重合させる工程とを備えたことを特徴とする中空重合体

粒子の製法である:

(a) 重合性反応基を2個以上有する単量体を含有する 水不溶性単量体、(b)上記水不溶性単量体(a)に溶 解ないしこれを吸収して膨潤する種重合体粒子、(c) 上記水不溶性単量体(a)から形成される重合体および 上記種重合体粒子(b)を溶解ないしこれを膨潤させる 水不溶性有機溶媒、(d)分散安定剤、(e)油溶性重 合開始剤、(f)上記水不溶性単量体(a)を溶解し、 且つこの単量体から形成される重合体および上記種重合 体粒子(b)を溶解しない親水性有機溶媒。

【0006】この従来法においては、まず、いわゆる動 的膨潤法を利用して、例えばポリスチレン粒子等の種重 合体粒子(b)中に、ジビニルペンゼン等の単量体

(a)、トルエン等の水不溶性有機溶媒(c)、及びア ソビスイソブチロニトリル等の油溶性重合開始剤(c) を吸収させることにより、該種茧合体粒子(b)を膨潤 ないし溶解させる。

【0007】これにより、上記水不溶性有機溶媒(c) が種重合体粒子(b)を溶解するため、この種重合体粒 子(b)の溶解物、上記単量体(a)、水不溶性有機溶 媒(c)及び油溶性重合開始剤(e)が混在した液滴が 得られる。この状態で昇温すると、油溶性重合開始剤 (e) が存在するので、上記液滴内の単量体 (a) が重

合(シード重合)し、単量体(a)の重合皮膜からなる シェルを形成し、その内部には水不溶性有機溶媒(c) に溶解した種重合体(b)が存在する。こうして得られ た粒子を乾燥すると、コア部の水不溶性有機溶媒(c) が揮発し、種重合体(b)は、単量体(a)の重合皮膜 からなるシェルの内側に付着して、第2のシェルを構成 する。その結果、2層構造のシェルを有する中空高分子 徴粒子が得られる。

[8000]

【発明が解決しようとする課題】上記特開平6-248 0 1 2 号に記載の方法では、上記のように、中心層重合 体を形成する工程、中間層重合体を形成する工程、表面 層重合体を形成する工程の少なくとも3工程を要して少 なくとも3層構造の重合体粒子を含有するラテックスを 調製し、更に該ラテックスを、塩基処理する工程及び酸 処理する工程を行うという煩雑で多数の工程を必要とす る点において、尚改良の余地が大きい。また、この方法 により製造される微粒子は、該公報の実施例では殻厚3 0~45mmの3層構造の殻を有する中空粒子を得ている

が、元来、少なくとも3層以上の積層構造を有する重合 体粒子をまず調製しなければならないという問題点がある。

【0009】一方、上記特開平8-20604号に記載の方法においても、前記親水性有機溶媒(f)に前記

(a)~(e)を分散させて分散系を調製する工程、動的膨潤法による種重合体粒子(b)を膨潤させる工程、及び引き続くシード重合工程の3工程を必要とし、しかも、前配種重合体粒子(b)をはじめとする各種の原料や溶媒を必要とする点で尚改良の余地がある。

【0010】特に、種重合体粒子(b)の使用は必須であり、例えば、コロイド・アンド・ポリマー・サイエンス(Colloid & Polymer Science)第276巻第7号(1998)第638~642頁の例えば第638頁のアプストラクト欄には、上記動的膨調法を用いる場合、種重合体(b)(ポリスチレン)が存在しないと、中空高分子微粒子が製造できない旨記載されている。

【0011】また、上記特開平8-20604号の方法により得られる中空高分子微粒子は、そのシェルが、上記単量体(a)の重合皮膜と該皮膜の内側に形成された種重合体(b)由来の皮膜との2層構造となっているので、合成行程も煩雑である。特に、合成は、種重合体の合成を予め行った後、モノマーと混合した後分散させ、重合を行うという段階を経なければならない。

(0012)また、中空高分子微粒子は、空隙率が高い ことが望まれる場合がある。

【0013】従って、本発明の目的は、シェルが単層構造であって、空隙率の大きい中空高分子微粒子を提供することにある。

【0014】また、本発明の他の目的は、かかる中空高分子微粒子を、短い工程で且つ簡便な方法により製造し得る方法を提供することにある。

[0015]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を行い、特に上記特開平8-20604号の方法を改良する観点から検討を重ねた。その結果、驚くべきことに、従来必須とされていた上記種重合体粒子(b)を使用しなくても、分散安定剤(A)の水溶液中で、架橋性モノマー(B)(又は架橋性モノマー(B)と単官能性モノマー(B))との混合物)、開始剤(C)及び特定の溶媒(D)からなる混合物を分散させ、懸濁重合反応に供するという、簡単な工程で中空高分子微粒子を製造できるということを見出した。

【0016】更に、本発明者らは、上配方法で得られる中空高分子微粒子は、そのシェルが上記架横性モノマー(B)の重合皮膜又は架橋性モノマー(B)と単宮能性モノマー(B)との混合物の共重合皮膜からなる単層構造であり、空隙率も大きいことを見出した。

[0017] 本発明は、これら知見に基づき、更に検討 を加えて完成されたものであって、次の発明を提供する ものである。

【0018】項1 シェル及び中空部からなる中空高分子微粒子であって、シェルが少なくとも1種の架橋性モノマーの重合体若しくは共重合体、又は、少なくとも1種の架橋性モノマーと少なくとも1種の単官能性モノマーとの共重合体からなる単層構造を有することを特徴とする中空高分子微粒子。

【0019】項2 シェルの厚さが0.01~4μm、空隙率が50~80%であり、平均粒子径が0.1~30μmである上記項1に記載の中空高分子微粒子。

【0020】項3 シェルが、少なくとも1種の架橋性モノマー10~100重量%と単官能性モノマー90~ 0重量%との重合体又は共重合体からなる上記項1又は2に記載の中空高分子徴粒子。

【0021】項4 シェルが、少なくとも1種の架構性 モノマーの重合体若しくは共重合体からなる上記項1~ 3のいずれかに記載の中空高分子微粒子。

【0022】項5 架橋性モノマーが、重合性2重結合を2個以上有する多官能性モノマーの少なくとも1種 (特に、ジピニルベンゼン、ジピニルピフェニル、ジビニルナフタレン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種)であり、単富能性モノマーが、モノビニル芳香族単量体、アクリル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体及びジオレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種である上記項1~3のいずれかに記載の中空高分子微粒子。

【0023】項6 分散安定剤(A)の水溶液中で、(i) 少なくとも1種の架橋性モノマー(B)、又は、少なくとも1種の架橋性モノマー(B)と少なくとも1種の単官能性モノマー(B)との混合物、(ii)開始剤(C)及び(iii)少なくとも1種の架橋性モノマー(B)の重合体若しくは共重合体、又は、少なくとも1種の架橋性モノマー(B)と少なくとも1種の単官能性モノマー

(B') との共宜合体に対して相溶性の低い水離溶性の 溶媒(D)からなる混合物を分散させ、懸濁重合を行うこ とを特徴とする上記項1に記載の中空高分子微粒子の製 造方法。

【0024】項7 溶媒(D)が、少なくとも1種の架橋性モノマー(B)の重合体若しくは共重合体又は少なくとも1種の架橋性モノマー(B)と少なくとも1種の単官能性モノマー(B)との共重合体に対して相溶性が低い性質を有し、かつ、溶媒(D)と水間の界面張力(r^X)と、架橋性モノマー(B)を溶媒(D)に溶解してなる溶液又は架橋性モノマー(B)と単官能性モノマー(B)との混合物を溶媒(D)に溶解してなる溶液を懸濁重合に供して得られるポリマー吸着表面と水間

の界面張力 (γ^P) (mN/m) との関係において、 $\gamma^X \ge \gamma^P$ のような条件が成立する溶媒である上記項 6 に記載の製造方法。

[0025] 項8 分散安定剤(A)が、高分子分散安 定剤(特に、ポリビニルアルコール)であり、架橋性モ ノマー (B) が、重合性2重結合を2個以上有する多官 能性モノマーの少なくとも1種(特に、ジビニルペンゼ ン、ジビニルピフェニル、ジビニルナフタレン、ジアリ ルフタレート、トリアリルシアヌレート、エチレングリ コールジメタクリレート及びテトラエチレングリコール ジメタクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1 種) であり、単官能性モノマー(B') が、モノビニル・ 芳香族単量体、アクリル系単量体、ピニルエステル系単 量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量 体、ハロゲン化オレフィン系単量体及びジオレフィンか らなる群から選ばれる少なくとも1種であり、開始剤 (C) が、単量体に可溶なものであって、アゾピスイソ プチロニトリル、クメンヒドロベルオキシド、ヒープチ ルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジーt - ブチルペルオキシド、過酸化ペンゾイル、過酸化ラウ ロイル等から選ばれる少なくとも1種の開始剤である か、または、光重合開始剤であり、溶媒(D)が、炭素 数8~18 (特に12~18) の飽和炭化水素であるこ とを特徴とする上記項6又は7に記載の製造方法。 [0026]

【発明の実施の形態】以下、まず、本発明の製造法について説明し、次いで、本発明の中空高分子微粒子について説明する。

【0027】 本発明の中空高分子微粒子の製造法本発明の製造法は、前配のように、分散安定剤(A)の水溶液中で、(i)少なくとも1種の架橋性モノマー(B)、又は、少なくとも1種の架橋性モノマー(B)と少なくとも1種の単官能性モノマー(B)との混合物、(II)開始剤(C)及び(iii)少なくとも1種の架橋性モノマー(B)の重合体若しくは共重合体又は少なくとも1種の架橋性モノマー(B)と少なくとも1種の単官能性モノマー(B)との共重合体に対して相溶性の低い水鯔溶性の溶媒(D)からなる混合物を分散させ、懸濁重合反応を行うことを特徴とする中空高分子微粒子の製造方法を提供するものである。

[0028] <u>分散安定剤(A)</u>

本発明で使用する分散安定剤(A)は、上記架橋性モノマー(B)(又は架橋性モノマー(B)と単官能性モノマー(B)と単官能性モノマー(B)との混合物)、開始剤(C)及び溶媒(D)からなる混合物を水中に分散して形成した液滴が合一しないようにする作用を有するものが広い範囲から使用でき、例えば、ポリピニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルイミド、ポリエチレンオキシド、ポリ(ハイドロオキシステアリン酸ーgーメタクリル酸メチルーcoーメタク

リル酸) 共重合体等の高分子分散欠定剤、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤等が 挙げられる。このなかでも、ポリビニルアルコール等の 高分子分散安定剤が好ましい。

【0029】これら分散安定剤(A)の使用量は、広い 範囲から選択できるが、一般には、

①架橋性モノマー (B) 义は栄橋性モノマー (B) と単 官能性モノマー (B') との混合物 + ②開始剤 (C) + ③溶媒 (D) の合計 1 重量部に対して、0.001~1重 量部、特に0.01~0.1重量部とするのが好ましい。

【0030】また、分散安定剤(A)の水溶液において、分散安定剤(A)の濃度は上記液滴が合一しないような濃度となるように適宜選択すればよい。一般には、分散安定剤水溶液の濃度は、0.001~10重量%、特に0.1~0.5重量%の範囲に調整するのが好ましい。

[0031] <u>架橋性モノマー(B) 及び単官能性モノマー(B')</u>

架橋性モノマー(B)としては、重合性反応基、特に重合性2重結合を2個以上(特に、2~4個)有する多官能性モノマーが例示でき、例えば、ジビニルペンゼン、ジビニルピフェニル、ジビニルナフタレン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレートが挙げられる。これらは単独であるいは2種以上を混合して使用できる。

【0032】また、架橋性モノマー(B)は、本発明の 効果を阻害しない範囲で、重合性反応基を1個有する単 官能性モノマー(B')と併用してもよい。かかる単官 能性モノマー(B')としては、何えば、モノビニル芳 香族単量体、アクリル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体、ジオレフィン等が 挙げられる。これらは単独であるいは2種以上を混合して使用できる。

[0033] 上記モノビニル芳香族単量体としては、下記一般式(1)で表されるモノビニル芳香族炭化水素、低級アルキル基で置換されていてもよいビニルピフェニル、低級アルキル基で置換されていてもよいビニルナフタレン等が挙げられる。

[0034]

 $\begin{array}{c}
R^1 \\
R^2 \\
CH_2=C
\end{array}$ (1)

 $\{0\ 0\ 3\ 5\}$ 【式中、 R^1 は、水素原子、低級アルキル 基义はハロゲン原子であり、 R^2 は、水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子、 $-SO_3N$ a 基、低級アルコ キシ基、アミノ基又はカルポキシル基を示す。] 上記一般式(1)において、 R^1 は、水素原子、メチル 基义は塩素原子が好ましく、R²は、水業原子、塩素原 子、メチル基又は-SO3Na基であるのが好ましい。 【0036】上記一般式(1)で示されるモノビニル芳 香族炭化水素の具体例としては、スチレン、α-メチル スチレン、ピニルトルエン、α-クロロスチレン. ο-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチ レン、スチレンスルホン酸ナトリウム等があげられる。 更に、低級アルキル基で置換されていてもよいビニルビ フェニル、低級アルキル基で置換されていてもよいビニ ルナフタレンとしては、ピニルピフェニル、メチル基、 エチル基等の低級アルキル基で置換されているピニルビ フェニル、ビニルナフタレン、メチル基、エチル基等の 低級アルキル基で置換されているピニルナフタレン等を 例示できる。これらモノビニル芳香族単量体は、単独で あるいは2種類以上併用することができる。

【0037】また、上記アクリル系単量体としては、下 記の一般式(2)で表されるアクリル系単量体が挙げら れる。

[0038] [化2]

【0039】 [式中、 R^3 は、水素原子又は低級アルキル基を示し、 R^4 は、水素原子、炭素数 $1\sim12$ のアルキル基、フェニル基、炭素数 $1\sim6$ のヒドロキシアルキル基、低級アミノアルキル基又はジ(C1-C4アルキル)アミノー(C1-C4)アルキル基を示す。]

一般式 (2) において、 R^3 は、水素原子又はメチル基 であるのが好ましく、 R^4 は、水素原子、炭素数 $1 \sim 8$ のアルキル基、フェニル基、低級ヒドロキシアルキル 基、低級アミノアルキル基が好ましい。

【0040】上記アクリル系単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プチル、アクリル酸2ーエチルエキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ヘキシルとメタクリル酸2ーエチルへオシル、アクリル酸βーヒドロキシブチル、メタクリル酸βーヒドロキシブチル、メタクリル酸βーヒドロキシブチル、メタクリル酸βーヒドロキシブチル、アクリル酸γーアミノブロビル、アクリル酸γーN、Nージエチルアミノブロビル等が挙げられる。
【0041】上記ビニルエステル系単量体としては、下ののサブ(2)でまずれるものが挙げられる。

記の一般式(3)で表されるものが挙げられる。

[0042]

[化3]

[0043] [式中、R⁵は水素原子又は低級アルキル 基を示す。]

上記ビニルエステル系単量体の具体例としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等が挙げられる。

【0044】上記ピニルエーテル系単量体としては、下 記の一般式(4)で表されるピニルエーテル系単量体が 挙げられる。

[0045]

【0046】 [R⁶は、炭素数1~12のアルキル基、 フェニル基又はシクロヘキシル基を示す。]

上記ビニルエーテル系単量体の具体例としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルロープチルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルシクロヘキシルエーテル等が挙げられる。

【0047】上記モノオレフィン系単量体としては、下記の一般式(5)で表されるものが挙げられる。

[0048]

【化5】

【0049】 [式中、R⁷及びR⁸は、水素原子又は低級 アルキル基であり、それぞれ異なっていても同一でもよ い。]

上記モノオレフィン系単量体の具体例としては、エチレン、プロピレン、プテンー 1、ベンテンー 1、4 ーメチルペンテンー 1 等が挙げられる。

【0050】上記ハロゲン化オレフィン系単量体としては、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデンをあげることができる。

【0051】さらに、ジオレフィン類である、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等も単官能性単量体に含めることができる。

【0052】そして、上記架橋性モノマー(B)とその他の単官能性モノマー(B')との好適な組合わせとしては、単官能性モノマー(B')として、スチレン単独、アクリル酸エステル単独、メタクリル酸エステル単独、スチレンとアクリル酸エステル、スチレンとメタクリル酸エステル、アクリル酸エステルとメタクリル酸エ

ステル、スチレンとアクリル酸エステルとメタクリル酸 エステルと、架橋性モノマー(B)としてジピニルペン ゼンの組合わせが挙げられる。

【0053】上記単官能性モノマー(B))を併用する 場合、架構性モノマー (B)、即ち、重合性官能基を2 個以上省する多官能性単量体の含有割合は、単官能性モ ノマー (B°) と架橋性モノマー (B) との合計量に対 して、架橋性モノマー (B) が10重量%以上、特に30重 星%以上であるのが好ましい。

【0054】これらモノマーを重合させて得られるシェ ルは、上記少なくとも1種の架橋性モノマー (B) 10 ~100重量%、特に30~100重量%及び上記少な くとも1桶の単官能性モノマー(B')90~0重量 %、特に70~0重量%からなる重合体又は共重合体か ら構成される。

【0055】上記架橋性モノマー(B)の使用量又は架 橘性モノマー (B) と上記単官能性モノマー (B') と の混合物の使用量は、日的とする中空高分子微粒子の粒 子径、シェルの厚さ等に応じて適宜選択できるが、一般 には、前記溶媒(D)1 重量部に対して0.1~2重量部、 特に0.5~1重量部とするのが好ましい。

【0056】開始剤_(C)_

本発明で使用する開始剤(C)は、上記液滴中で、架構 性モノマー(B)又は架橋性モノマー(B)と上記単官 能性モノマー (B') との混合物の重合を開始させるも のであり、油溶性の重合開始剤が広く使用できる。例え ば、ラジカル重合開始剤であるアゾピスイソプチロニト リル等のアゾ化合物や、クメンヒドロベルオキシド、t プチルヒドロベルオキシド、ジクミルベルオキシド、 ジーt-ブチルペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸 化ラウロイル等の過酸化物等の単量体に可溶なものが挙 げられる。また、紫外線等の光により重合開始する光重 合開始剤を用いてもよい。このような光重合開始剤とし ては、油溶性であれば、特に制限されるものではなく、 従来から使用されているものが挙げられる。

[0057]上記開始剤(C)の使用量は、架橋性モノ マー (B) 1重量部又は架橋性モノマー (B) と単官能 性モノマー (B') との混合物 1 重量部に対して、0.00 5~0.1重量部、特に0.01~0.05重量部とするのが好まし

【0058】溶媒(D)

本発明で使用する溶媒(D)は、上記架構性モノマー

(B) 又は架橋性モノマー (B) と単官能性モノマー

(B*) との混合物、及び重合開始剤(C)を溶解する が、少なくとも1種の架構性モノマー(B)から得られ る重合体若しくは共重合体又は少なくとも1種の架構性 モノマー (B) と少なくとも 1 種の単官能性モノマー

(B') との共重合体に対する相溶性が低く、これら重 合体又は共重合体の相分離を促進し、且つ、架橋性モノ マー(B)の重合被膜又は架橋性モノマー(B)と単官 能性モノマー (B') との混合物の重合皮膜の形成を妨 げないものであれば、各種の有機溶媒が使用できる。

【0059】上記溶媒(D)としては、例えば、炭素数 8~18、特に炭素数12~18の飽和炭化水素類等が例示で きる。特に好ましい溶媒(D)としては、ヘキサデカン が挙げられる。

[0060] 本発明では、上記溶媒(D)としては、上 記炭化水素類に限定されず、少なくとも1種の架橋性モ ノマー(B)の重合体若しくは共重合体又は少なくとも 1種の架橋性モノマー(B)と少なくとも1種の単官能 性モノマー (B') との共重合体に対して相溶性が低い 性質を有し、かつ、溶媒(D)と水間の界面張力

(ァX)と、本免明製造方法の条件下で架橋性モノマー (B) を溶媒(D) に溶解してなる溶液又は架橋性モノ マー (B) と単官能性モノマー (B') との混合物を溶 媒(D)に溶解してなる溶液を懸濁重合に供して得られ るポリマー吸着表面と水間の界面張力(ァP) (mN/m) との関係において、 $r^{X} \ge r^{P}$ のような条件が成立する溶 媒が広く使用できる。

【0061】上記溶媒(D)の使用量は、広い範囲から 適宜選択できるが、一般には、モノマー(即ち、架橋性 モノマー(B)、又は架構性モノマー(B)と単官能性 モノマー (B') との混合物) l重量部に対して、1~5 重量部、特に1~2重量部とするのが好ましい。

【0062】分散工程

本発明では、上記分散安定剤(A)の水溶液中に、架橋性 モノマー(B) (又は架橋性モノマー(B)と前記単官 能性モノマー (B') との混合物)、開始剤(C)及び前 記溶媒(D)を前記使用割合で含有する混合物を分散さ せ、懸濁重合を行なう。

[0063] 架橋性モノマー(B) (又は架橋性モノマー) (B) と前記単哲能性モノマー(B')との混合物)、 開始剤(C)及び前記溶媒(D)の混合物は、均一溶液とな っているのが好ましく、これら3成分を混合することに より形成される。混合時の温度としては特に限定はな く、例えば、0~30℃程度で混合すればよい。

【0064】こうして得られた架構性モノマー(B)

(又は架橋性モノマー (B) と前記単官能性モノマー (B') との混合物)、開始剤(C)及び前記溶媒(D)の 均一溶液を、次いで、上記分散安定剤(A)の水溶液中で 分散させる。

[UU65] 該均一溶液は、分散安定剤(A)の水溶液」 00重量部当たり、1~50重量部、特に3~20重量部とな るような量で使用するのが好ましいが、特にこの範囲に 限定されるものではない。

【0066】分散方法としては、ホモジナイザーや膜乳 化法など機械的せん断力による分散方法等の公知の方法 が種々採用できる。分散の際の温度条件は、使用開始剤 の分解に影響する温度以下であれば限定されるものでは ないが、通常は、室温付近以下、特に0~30℃程度であ

るのが好ましい。

【0067】上記分散方法では、架構性モノマー(B) (又は架橋性モノマー(B)と前記単官能性モノマー (B)との混合物)、開始剤(C)及び前記溶媒(D)の 均一溶液が分散されて形成される液滴の大きさは単分散 ではなく、一般に種々の異なる粒子径の液滴が混在した ものとなる。従って、最終的に得られる中空高分子微粒 子も異なる粒子径を有する。

[0068] 一方、分散方法を選択することにより、液滴の大きさを均一にして、単分散の液滴を得ることもできる。そのような単分散液滴を得る方法としては、例えば、多孔質ガラス(SPG)を利用した膜乳化法による単分散液滴を作製する方法を挙げることができる。このような粒子径が均一に揃った単分散の液滴を調製した場合は、最終的に得られる中空高分子微粒子も粒子径が均一に揃った単分散となる。

【0069】いずれの場合も、上記液滴の平均粒子径は、所望とする中空高分子徴粒子の平均粒子径に応じて適宜決定すればよいが、一般には0.1~30μm、特に0.5~10μmとするのが好ましい。

[0070] 懸濁重合

こうして得られた架橋性モノマー(B)(又は架橋性モノマー(B)と前記単官能性モノマー(B))との混合物)、開始剤(C)及び前記海媒(D)の均一混合物が分散された分散安定剤(A)の水溶液を、整濁重合に供するには、該水溶液を撹拌しながら加熱すればよい。

[0071] 加熱温度としては、架橋性モノマー(B) (又は架橋性モノマー (B) と前記単官能性モノマー

(B')との混合物)、関始剤(C)及び前記溶媒(D)の 均一混合物の液滴中で、架橋性モノマー(B)(又は架 橋性モノマー(B)と前記単官能性モノマー(B')と の混合物)が開始剤(C)により重合開始されるに足り る温度であれば特に限定されないが、一般には、30~90 で、特に50~70℃が好ましい。

【0072】 懸濁重合は、所望の中空高分子微粒子が得られるまで行う。 懸濁重合に要する時間は、使用する架構性モノマー(B)(又は架構性モノマー(B)と前記単官能性モノマー(B)との混合物)、開始剤(C)及び前記溶媒(D)の種類等により変動するが、一般には3~24時間程度である。

(0073) また、懸濁重合に際しては、窒素ガス、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

【0074】こうして懸濁重合を行うことにより、架橋性モノマー(B) (又は架橋性モノマー(B) と前記単官能性モノマー(B') との混合物)、開始到(C)及び前記溶媒(D)の均一混合物の液滴中で、架橋性モノマー(B) (又は架橋性モノマー(B) と前記単官能性モノマー(B') との混合物)が重合する。得られた架橋性モノマー(B) (又は架橋性モノマー(B) と前記単官能性モノマー(B) と前記単官能性モノマー(B) との混合物)の重合体は、溶媒

(D) の存在により、相分離が促進され、その結果、単層構造のシェル、即ち、架橋性モノマー(B) の重合体(又は架橋性モノマー(B) と前記単官能性モノマー(B)) との共重合体)のみからなるシェルが形成される。一方、コア部には、溶媒(D) が内包された状態となる。

【0075】このようにして得られた中空高分子微粒子は、分散液(サスペンジョン)のままで使用してもよく、また、濾過し必要に応じて水洗した後、粉体の形態で、各種用途に供することができる。さらに、サスペンジョンや粉体の形態の中空重合体粒子を、温度20~30℃、圧力1~100000Pa程度の条件下で乾燥する方法、自然蒸発、減圧処理等により、中空部に存在する溶媒(D)を除去した形態で各種用途に供することもできる。

【0076】なお、本発明において、中空高分子微粒子の中空とは、中空部に空気が存在する場合だけでなく、上記容媒(D)等が中空部に存在している場合も含む趣旨である。これは、中空部に溶媒等が存在しても、ポリマーピグメントとしての隠蔽性付与効果や光沢性付与効果を有するからである。

【0077】<u>本発明の中空高分子微粒子</u>

本発明の方法により得られる中空高分子微粒子は、既述のように、そのシェルが、実質上架橋性モノマー (B) の重合体(又は架橋性モノマー (B) と前記単官能性モノマー (B') との共重合体)からなる単層構造であり、この点において、前記従来法により得られる3層構造又は2層構造の中空高分子微粒子とは大きく異なっている。

【0078】シェルを構成するボリマーは、上記少なくとも1種の架橋性モノマー(B)10~100重量%、特に30~100重量%及び上記少なくとも1種の単官能性モノマー(B)90~0重量%、特に70~0重量%からなる重合体又は共重合体であるのが好ましい。また、シェルを構成するボリマーは、上記少なくとも1種の架橋性モノマー(B)の重合体若しくは共重合体であってもよい。

【0079】本発明では、架橋性モノマー(B)の使用量等にもよるが、一般にシェルが強固で、空隙率が大きいという特徴を有する。典型的には、本発明の中空高分子微粒子のシェルの厚さは、 $0.01\sim4\mu$ m、特に $0.05\sim1\mu$ mである。また、空隙率は、 $50\sim80\%$ 、特に $60\sim70\%$ である。

【0080】ここで、本明細書において、「空隙率」は、下記の式に従い算出されるものである。

【0081】空隙率(%)=(r_h/r_p)³×100 (式中、r_hは、中空粒子の半径(シェルの外径の1/2) であり、r_oは、中空部分の半径(シェルの内径の1/2)

であり、 r_p は、中空部分の半径(シェルの内径の1/2)である。)

また、本発明の中空高分子微粒子の粒子径は、前記被摘

の大きさを変化させることにより調節することが出来るが、一般には、本発明の中空高分子微粒子の平均粒子径は、 $0.1\sim30\,\mu\,\mathrm{m}$ 、特に $0.5\sim10\,\mu\,\mathrm{m}$ の範囲にあるのが好ましい。この場合の中空高分子微粒子の粒子径は、電子顕微鏡あるいは光学顕微鏡により測定した場合の粒子径である。

【0082】また、既述のように、前記懸濁重合の前に 粒子径の揃った単分散の液滴を調整すると、得られる本 発明の中空高分子像粒子も粒子径の揃った単分散とな る。

[0083]

【発明の効果】本発明の中空高分子微粒子は、有機白色 顔料として、或いは紙の強工剤中に添加するポリマービ グメントとして、或いはマイクロカブセル担体として使 用できる。

【0084】特に、本発明の中空高分子微粒子は、粒径が大きくかつ空隙率が大きいため、その中空部に多くの空気を含有することができ、この結果、断熱性や遮音性等の特性を付与することも可能となる。

【0085】さらに、本発明により得られる中空重合体 粒子は、空隙率が大きくその皮膜が薄いため、低分子量 物質を粒子内部から外部へ拡散させる機能も有する。し たがって、この発明により得られる中空重合体粒子は、 ドラッグデリバリーシステムや、香料等を封入したマイ クロカブセルとして使用することも可能である。

【0086】また、本発明の製法は、アルカリ処理等を 必要としないため、得られる中空重合体粒子は、耐アル カリ性等の特性も優れている。

【0087】更に、本発明の中空重合体粒子の製法は、 特殊な設備や装置を必要とせず、低コストで簡単に行う ことができ、高性能の中空高分子粒子を簡便に提供する ことが可能となる。

[0088]

【実施例】つぎに、実施例及び比較例を掲げて本発明を より詳しく説明する。これら実施例は本発明の理解を容 易にするためのものであって、本発明を限定するもので はなく、種々の変更が可能である。

[0089] 実施例]

(a) 分散安定剤(A) としてポリビニルアルコール(重合度1700,ケン化度88%)50mgを水に溶解させて得た水溶液15gに、架橋性モノマー(B)としてジビニルベンゼン250mg、開始剤(C)として過酸化ベンソイル5mg、溶媒(D)としてヘキサデカン250mgを均一混合してなる溶液を懸濁させた。

[0090] 懸濁の方法は、装置としてホモジナイザーを用い、攪拌速度1000rpm、室温下の条件下で行った。 得られた懸濁液の液滴は、平均粒子径が10μm程度のものであった。

【0091】(b)次いで、懸濁液を窒素ガス雰囲気下 で、撹拌しながら70℃で加熱し、24時間懸濁重合さ せた。

【0092】得られた分散液を顕微鏡観察したところ、平均粒子径約 10μ mの真球状の中空高分子微粒子が得られていた。コア部には、ヘキサデカンが内包されていた。シェルの厚さは、約 1μ mであり、空隙率は約60%であった。こうして得られた中空高分子微粒子の顕微鏡写真を図1に示す。

【0093】(c)上記で得られた分散液を遮紙を用いて 濾過し、中空高分子微粒子を単離し、温度約70℃、圧 力約100000Pa(大気圧下)の条件下で乾燥することに より、コア部のヘキサデカンが蒸発し、内部に空気を内 包した中空の高分子微粒子が得られた。

【0094】得られた中空高分子微粒子を顕微鏡観察したところ、平均粒子径約10μmの真球状の中空高分子微粒子が得られていた。コア部には、空気が内包されていた。シェルの厚さは、約1μmであった。空隙率は、約60%であった。

【0095】实施例2

(a) 分散安定剤 (A) としてポリピニルアルコール(重合度1700, ケン化度88%)50mgを水に溶解させて得た水溶液15gに、架橋性モノマー(B) と単官能性モノマー(B) との混合物として、ジピニルピフェニル51.7重量%、エチルピニルピフェニル23.6重量%、メチルピニルピフェニル6.2重量%、ピニルピフェニル5.8重量%及びその他非重合性成分(ジエチルピフェニル、エチルピフェニル等)12.7重量%からなる混合物250mg、開始剤(C)として過酸化ペンゾイル5mg、溶媒(D)としてヘキサデカン250mgを均一混合してなる溶液を懸濁させた。

【0096】懸濁の方法は、装置としてホモジナイザーを用い、攪拌速度1000rpm、室温下の条件下で行った。 得られた懸濁液の液滴は、平均粒子径が10μm程度のも のであった。

【0097】(b)次いで、懸濁液を窒素ガス雰囲気下で、撹拌しながら70℃で加熱し、24時間懸濁血合させた。

[0098] 得られた分散液を顕微鏡観察したところ、 平均粒子径約 10μ mの真球状の中空高分子微粒子が得られていた。コア部には、ヘキサデカンが内包されていた。シェルの厚さは、約 1μ mであり、空隙率は約60%であった。こうして得られた中空高分子微粒子の顕微鏡 写真を図2に示す。

【0099】(c)上記で得られた分散液を濾紙を用いて 濾過し、中空高分子微粒子を単離し、温度約70℃、圧 力約100000Pa(大気圧下)の条件下で乾燥することに より、コア部のヘキサデカンが蒸発し、内部に空気を内 包した中空の高分子微粒子が得られた。

【0100】得られた中空髙分子微粒子を顕微鏡観察したところ、平均粒子径約10μmの真球状の中空高分子微粒子が得られていた。コア部には、空気が内包されてい

た。シェルの厚さは、約 1μ mであった。空隙率は、約80%であった。

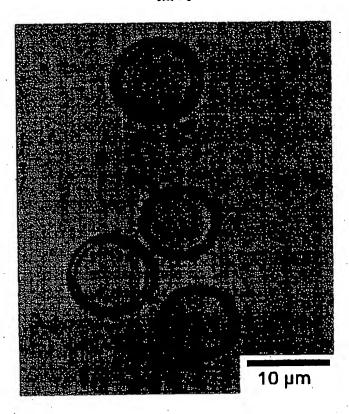
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1において製造された本発明の中空高分子微粒子の粒子構造を示す図面代用写真(顕微

鏡写真) である。

[図2] 図2は、実施例2において製造された本発明の中空高分子微粒子の粒子構造を示す図面代用写真(顕微 微写真)である。

【図1】



(図2)

